

線形イオントラップに捕捉した銀クラスター正イオンの光解離分光

(九大院・理) ○伊藤智憲、荒川雅、寺寄亨

Photodissociation spectra of size-selected silver cluster cations
measured in a linear ion trap

(Kyushu Univ.) ○Tomonori Ito, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】金属原子の分光では、原子軌道間を電子が一つ遷移すること由来する鋭い吸収ピークが観測される。一方で、金属ナノ粒子は多数の電子が関与する「表面プラズモン共鳴」により強い吸収帯を有する。これらの光学励起過程は、それぞれ電子の個別励起と集団励起とに対応すると考えられ、多電子効果の出現は原子数が数個から数百個のクラスター領域に存在すると予想される。クラスターがいずれの特徴を示すかは、クラスターの電子束縛状況により決定されるため、サイズ、温度そして金属元素の種類がパラメータとなる。そこで、これらパラメータの効果の系統的な探索を目的として、貴金属クラスターの光吸収スペクトルを調べている。今回は、銀クラスター正イオン Ag_n^+ の吸収スペクトルのサイズ依存性に焦点をあてて実験を行なった。

【実験】実験装置の概略を図1に示す。マグネトロンスパッタ法で生成した銀クラスター正イオン (Ag_n^+) を四重極質量分析計によりサイズ選別した後、八極子イオンガイドを用いて四重極型の線形イオントラップに導いた。このイオントラップには、イオン減速のためのバッファ He ガスが一定の流量で導入されており、クラスターイオンはレーザー照射前に室温の He ガスと熱平衡に達する。光吸収測定的第一段階として、作用スペクトルを測定する光解離実験を行なった。光解離スペクトルは、捕捉した注目するサイズのイオン量 N をレーザー照射の有 (N_{on})・無 (N_{off}) で測定し、解離度 $\Delta N/N_{off}$ ($\Delta N = N_{off} - N_{on}$) で評価する、いわゆる "Photodepletion" 分光法で取得した。光解離光源としては、エキシマーレーザー (XeCl) 励起色素レーザー (Rhodamine 590, 610) の出力を、BBO 結晶で第二高調波に波長変換し、発生した波長範囲 285–318 nm (3.90–4.35 eV) の紫外光を用いた。

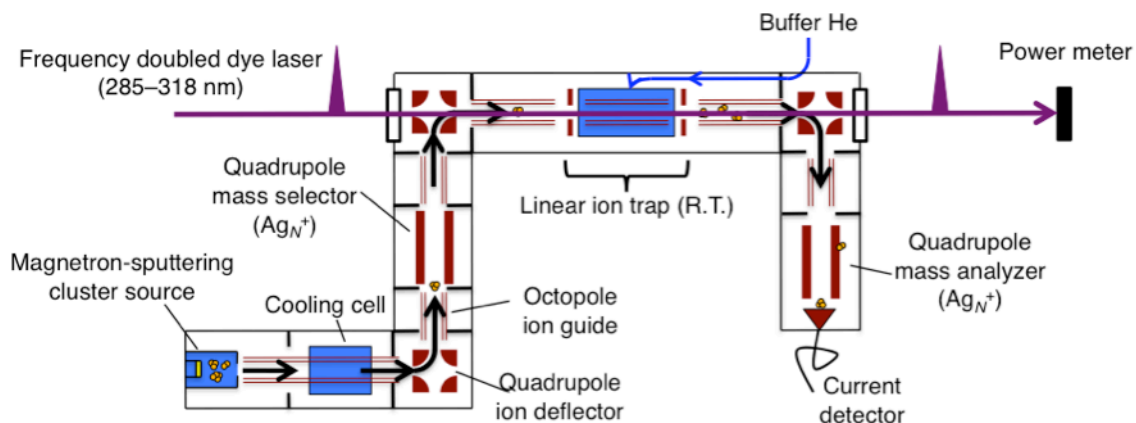


図1. 実験装置の概略図

【結果と考察】

スペクトル観測に先立ち、予め親イオンの解離度のレーザー強度依存性を測定した。解離スペクトル測定は、解離度 $\Delta N/N_{\text{off}}$ が強度に対して線形に増加するレーザー強度範囲で行なった。こうして、解離信号の飽和がなく、且つ一光子過程の条件での測定を達成した。

余剰エネルギーを持った Ag_n^+ ($n = 8-21$) は中性の Ag もしくは Ag_2 を放出する解離パスに至る[1]と報告されている。本測定でも、 Ag_9^+ からの光解離生成物が Ag_7^+ と Ag_8^+ とであることを確かめている。その他のサイズでも同様に、 Ag_n^+ の光解離で Ag_{n-1}^+ , Ag_{n-2}^+ が生成していると考えられる。

室温条件下で得られた解離スペクトルを図2に示す。最下段の Ag_9^+ のスペクトルでは、測定範囲にて半値全幅が 0.1 eV 程度のややブロードな吸収ピークが3つ観測された。一方で、 $n \geq 10$ では、構造の少ない比較的弱い吸収が幅広く観測された。一般に、構成原子数に伴う電子数の増加のため、クラスターの基底状態および励起状態付近の状態数は大きくなる。この状態数の増加は、複数の光学遷移を可能とするため、サイズとともにスペクトルの形状は広がり、振動子強度も大きくなることが予測される。しかしながら、本結果ではサイズの増加とともに吸収は大きくブロード化しているが、振動子強度（スペクトル中の面積）は測定範囲内で減少傾向にある。サイズとともに減少する解離信号は、光を吸収した後に解離に至っていない可能性を示唆する。つまり、光吸収に伴う余剰エネルギーが特定の一つの振動モードに集中し解離する統計的な過程を想定すると、サイズの増加に伴って解離速度が著しく遅くなり、測定時間内には解離しなかったと推測される。光解離測定では検出できない吸収信号を、今後光閉じ込め分光法[2]で光吸収を直接観測する実験を進める予定である。

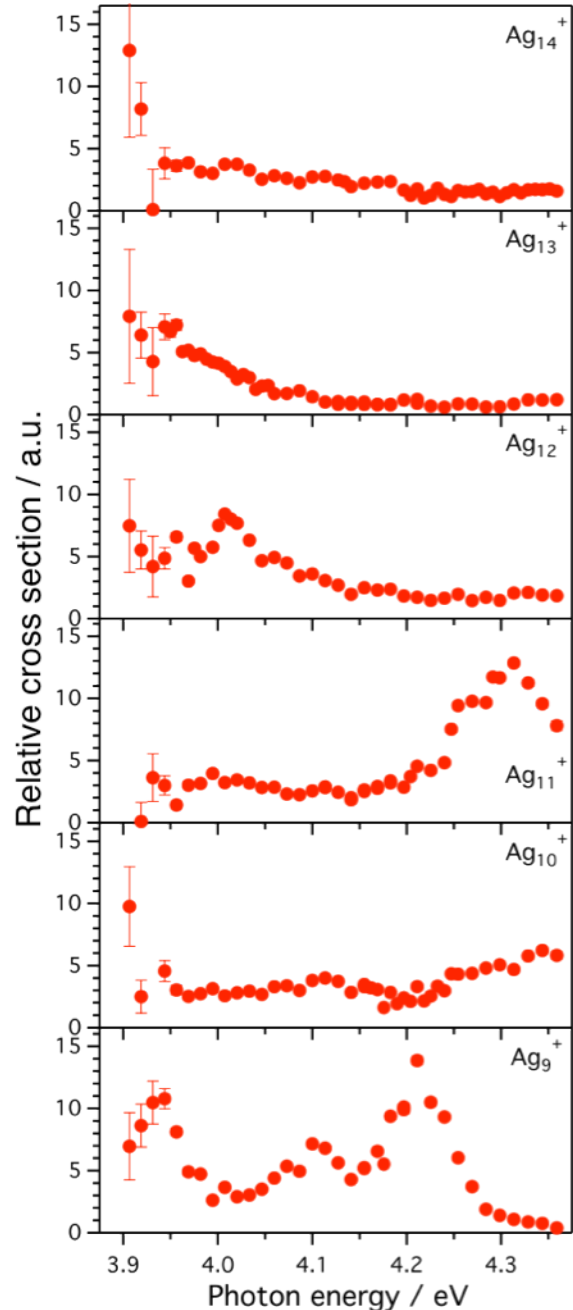


図2. Ag_n^+ ($n = 9-14$)の光解離スペクトル

References

- [1] U. Hild, G. Dietrich, S. Krückeberg, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walther, and J. Ziegler, *Phys. Rev. A*, **57**, 2786 (1998).
- [2] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, *J. Chem. Phys.*, **127**, 231101 (2007).